



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CAMPUS II – AREIA-PB
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA**

ANA CLAUDIA DE LIMA ARAÚJO

**SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS BASEADOS EM BIOMOLÉCULAS E SUA
APLICAÇÃO NA FORMULAÇÃO DE FILMES DE AMIDO**

**AREIA
2018**

ANA CLAUDIA DE LIMA ARAÚJO

**SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS BASEADOS EM BIOMOLÉCULAS E SUA
APLICAÇÃO NA FORMULAÇÃO DE FILMES DE AMIDO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em
Química da Universidade Federal da
Paraíba, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Química.

Orientadora: Profa. Dra. Dayse das
Neves Moreira

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

A658s Araujo, Ana Claudia de Lima.

SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS BASEADOS EM BIOMOLÉCULAS E
SUA APLICAÇÃO NA FORMULAÇÃO DE FILMES DE AMIDO / Ana
Claudia de Lima Araujo. - Areia, 2018.

46 f. : il.

Orientação: Dayse das Neves Moreira.
Monografia (Graduação) - UFPB/CCA.

1. Líquido Iônico. 2. Amido. 3. Biofilmes. I. Moreira,
Dayse das Neves. II. Título.

UFPB/CCA-AREIA

ANA CLAUDIA DE LIMA ARAÚJO

SÍNTESE DE LÍQUIDOS IÔNICOS BASEADOS EM BIOMOLÉCULAS E SUA
APLICAÇÃO NA FORMULAÇÃO DE FILMES DE AMIDO

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Bacharelado em
Química da Universidade Federal da
Paraíba, como requisito parcial à
obtenção do título de Bacharel em
Química.

Aprovado em: 09/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

Dayse das Neves Moreira

Profa. Dra. Dayse das Neves Moreira (Orientadora)
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Alex Sandro Bezerra de Sousa

Me. Alex Sandro Bezerra de Sousa
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

Elizabeth Almeida Lafayette

Profa. Dra. Elizabeth Almeida Lafayette
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

À minha avó, Maria das Mercês Silva de Lima (*in
memoriam*).

AGRADECIMENTOS

A Deus, que foi meu sustento em tantos momentos difíceis.

Aos meus pais, Lúcia e Davi, ao meu irmão Ademar Neto, e ao meu avô Ademar, por terem me apoiado em todas as minhas decisões, e por terem entendido minha ausência tantas vezes. Sem vocês nada disso teria sido possível.

À minha avó Maria das Mercês (*in memoriam*) a qual dedico todo este trabalho, de onde estiveres sei que olhas por mim e se orgulha por mais uma etapa concluída com sucesso.

Um agradecimento especial a minha professora/orientadora/amiga/mãe Dayse N. Moreira por todo apoio, incentivo e confiança durante essa graduação. Sem você, não teria chegado até aqui.

A Professora Silvanda de Melo Silva por ceder o espaço do Laboratório de Biologia e Tecnologia Pós-Colheita para que a pesquisa pudesse ser realizada. A todos os membros deste laboratório por todos os ensinamentos e ajuda: Alex Sandro Bezerra de Sousa, Renato Pereira Lima, Assys Romero da Mota Sousa.

A Profa. Dra. Elizabeth Almeida Lafayette e ao Me. Alex Sandro Bezerra de Sousa por terem aceitado fazer parte desta banca, e pelas valiosas contribuições.

A técnica dos Laboratórios de Química, Tereziana Silva da Costa (Terê) pelo enorme carinho com que me tratou durante todo esse tempo e principalmente pela ajuda essencial em cada etapa do projeto.

Aos integrantes do Laboratório de Química Verde, Rachel Maia, Isadora Maria, Vanessa Freire e Jonatas Anselmo por todo apoio antes e durante todos os experimentos realizados, pelas risadas e companhia.

A todo corpo docente do Departamento de Química e Física por terem sido fundamentais na minha formação, em especial a: Maria Betania Hermenegildo dos Santos, Elizabeth Almeida Lafayette, Edilene Dantas Teles Moreira e Sidney Ramos de Santana.

Aos meus grandes amigos, Kaline Nascimento, Priscylla Vital, Karoline Candido, Mirelly Patrícia, Thaína Rocha, Ana Carolina, Igor Antônio, Nilton Ramalho, Rubens Rangel, Franklin Felizardo por todo incentivo, e aos que rezam por mim, Padre Joaquim Felipe e Padre Everson Danilo.

Aos companheiros de curso que se tornaram verdadeiros irmãos, Ellen Shirmene, Joseilson Santos, Emmanuel Aleff, Jânio Nascimento, Carlos Alberto, Joabel Freire e Jefferson Lemos.

“Não vim até aqui pra desistir agora.”

(Humberto Gessinger)

RESUMO

A Química Verde está relacionada ao desenvolvimento sustentável das atividades químicas, tanto no âmbito da indústria como no da academia. Assim, diversas metodologias têm sido propostas, dentre as quais se destaca a utilização de líquidos iônicos, uma classe de solventes verdes composta inteiramente de íons. Como são compostos de unidades carregadas, eles possuem baixa pressão de vapor, e, portanto, são considerados não voláteis. Tem pontos de fusão baixos, tipicamente inferiores a 100°C, e são altamente polares, permitindo a dissolução de substâncias inorgânicas e orgânicas. Um importante precursor para a síntese de bio-LIs é a colina, um tipo de sal de amônio quaternário que faz parte de vitaminas do complexo B. Estes bio-LIs, por serem solventes ambientalmente compatíveis podem ser utilizados como aditivos e/ou plastificantes de filmes oriundos de fontes naturais em substituição aos polímeros de origem sintética que não sejam biodegradáveis. Considerando a importância no desenvolvimento de técnicas ambientalmente adequadas para a síntese de solventes de baixa toxicidade bem como de novos materiais, os objetivos deste trabalho estão relacionados com: o desenvolvimento de metodologias para a síntese de líquidos iônicos derivados do hidróxido de colina; incorporação dos líquidos iônicos em filmes obtidos por fécula de mandioca; caracterização dos filmes por análises físicas e químicas para verificar a potencialidade do filme biodegradável associado ao líquido iônico. A metodologia para síntese dos LIs consiste em reagir quantidades equimolares do hidróxido de colina com uma série de aminoácidos e ácidos orgânicos, sob agitação constante durante seis horas a temperatura ambiente. Para formulação do filme biodegradável, foi utilizado o método de *casting*, o qual consiste no aquecimento da mistura sob agitação constante até a temperatura de geleificação (70°C), para posterior adição dos plastificantes utilizados em cada filme. Foram analisadas a espessura, solubilidade em água, umidade relativa e propriedades ópticas dos filmes. Em todas as análises realizadas, o melhor comportamento foi o do filme que contém 0,5% de LI [Ch][Glu] como plastificante. Estes resultados se devem, provavelmente, ao potencial de solubilização do LI e sua interação com as cadeias poliméricas do amido.

Palavras-Chave: Líquido Iônico. Amido. Biofilmes.

ABSTRACT

Green Chemistry is related to the sustainable development of chemical activities, both within the industry and academy. Thus, several methodologies have been proposed, as ionic liquids, a class of green solvents composed entirely of ions. As they are composed of charged units, they have low vapor pressure, and therefore are considered non-volatile. They have low melting points, typically below 100 °C, and are highly polar, allowing the dissolution of inorganic and organic substances. An important precursor for the synthesis of bio-ILs is choline, a type of quaternary ammonium salt that is part of B-complex vitamins. These bio-ILs, being environmentally compatible solvents, can be used as additives and/or as plasticizers of films from natural sources instead of polymers of synthetic origin that are not biodegradable. Considering the importance of the development of environmentally adequate techniques for the synthesis of solvents of low toxicity as well as of new materials, the objectives of this work are related to: the development of methodologies for the synthesis of ionic liquids derived from choline hydroxide; incorporation of ionic liquids into films obtained by cassava starch; and characterization of the films by physical and chemical analysis to verify the potential of the biodegradable film associated with the ionic liquid. The methodology for the synthesis of ILs is to react equimolar amounts of choline hydroxide with a series of amino acids and organic acids under constant agitation for six hours at room temperature. For the formulation of the biodegradable film, the casting method was used, which consists in heating the mixture under constant agitation to the gelling temperature (70°C), for subsequent addition of the plasticizers used in each film. The thickness, water solubility, relative humidity and optical properties of the films were analyzed. In all the analyzes performed, the best behavior was that of the film containing 0.5% of [Ch][Glu] IL as plasticizer. These results are probably due to the potential solubilization of the IL and the interactions with the polymer chains of the starch.

Keywords: Ionic Liquid. Starch. Biofilms.

LISTA DE TABELAS

| | | |
|-------------|---|----|
| Tabela 1 – | Propriedades térmicas (T_m , T_g e T_{dec} , em °C) dos LIs baseados no cátion colina. | 20 |
| Tabela 2 – | Estrutura química dos bio-líquidos iônicos e os parâmetros de Kamlet-Taft (α, β). | 21 |
| Tabela 3 – | Temperatura de decomposição dos Líquidos Iônicos a temperatura ambiente | 21 |
| Tabela 4 – | Estado físico e rendimento dos líquidos iônicos sintetizados por Gouveia (2014) | 22 |
| Tabela 5 – | Propriedades dos filmes de amido obtidos por <i>casting</i> (21 °C, 57% UR) | 27 |
| Tabela 6 – | Nomenclatura e numeração dos aminoácidos 2a-j | 31 |
| Tabela 7 – | Nomenclatura e numeração dos Líquidos Iônicos 3a-j sintetizados neste trabalho | 32 |
| Tabela 8 – | Nomenclatura e numeração dos ácidos orgânicos 4a-c | 32 |
| Tabela 9 – | Nomenclatura e numeração dos Líquidos Iônicos 5a-c sintetizados neste trabalho | 32 |
| Tabela 10 – | Rendimento dos LIs 3a-j , 5a-c sintetizados | 33 |
| Tabela 11 – | Solventes selecionados para o teste qualitativo de solubilidade dos LIs e suas respectivas constantes dielétricas | 34 |
| Tabela 12 – | Resultado do teste qualitativo de solubilidade dos Líquidos Iônicos 3a-j , 5a-c | 34 |
| Tabela 13 – | Concentrações das formulações de biofilmes de amido | 36 |
| Tabela 14 – | Dados de espessura obtidos a partir de diferentes formulações de biofilmes de amido utilizando o LI [Ch][Glu] ou o LI [Ch][Bz] e o glicerol como plastificantes | 37 |
| Tabela 15 – | Dados de transparência obtidos a partir de diferentes formulações de biofilmes de amido utilizando o LI [Ch][Glu] e o glicerol como plastificantes | 38 |
| Tabela 16 – | Dados de umidade relativa obtidos a partir de diferentes formulações de biofilmes de amido utilizando o LI [Ch][Bz] e o glicerol como plastificantes | 39 |

Tabela 17 – Dados de solubilidade em água obtidos a partir de diferentes formulações de biofilmes de amido utilizando o LI [Ch][Bz] e o glicerol como plastificantes

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|------------------|--|
| AA | Aminoácido |
| Ch | Colina |
| Bio-LIs | Líquidos Iônicos Biodegradáveis |
| DES | <i>Deep eutectic solvents</i> (Solventes eutéticos profundos) |
| DSC | <i>Differential scanning calorimeter</i> (Calorimetria exploratória diferencial) |
| EPA | <i>Environmental Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental) |
| LI | Líquido iônico |
| MIL | <i>Magnetic ionic liquid</i> (Líquido iônico magnético) |
| RTIL | <i>Room temperature Ionic Liquids</i> (Líquidos Iônicos à temperatura ambiente) |
| T _{dec} | Temperatura de decomposição |
| T _v | Temperatura de transição vítrea |
| TGA | <i>Termogravimetric analysis</i> (Análise termogravimétrica) |
| T _f | Temperatura de fusão |
| UR | Umidade relativa |

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 2 OBJETIVOS | 18 |
| 3 REVISÃO DA LITERATURA | 19 |
| 3.1 Síntese e caracterização de Líquidos iônicos | 19 |
| 3.2 Síntese de filmes baseados na estrutura do amido | 23 |
| 3.3 Aplicação dos LIs nos biofilmes | 26 |
| 4 METODOLOGIA | 28 |
| 4.1 Reagentes e solventes utilizados | 28 |
| 4.2 Síntese e purificação dos Líquidos Iônicos | 28 |
| 4.3 Teste qualitativo de solubilidade dos LIs | 28 |
| 4.4 Formulação do Filme Biodegradável | 29 |
| 4.5 Espessura dos Filmes | 29 |
| 4.6 Propriedades Ópticas | 29 |
| 4.7 Solubilidade dos filmes em água | 30 |
| 4.8 Teor de umidade dos filmes | 30 |
| 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 31 |
| 5.1 Numeração e Nomenclatura dos Compostos | 31 |
| 5.2 Síntese dos Líquidos Iônicos | 33 |
| 5.3 Teste qualitativo de solubilidade dos LIs | 33 |
| 5.4 Filmes biodegradáveis | 35 |
| 5.4.1 Análise dos dados de espessura | 36 |
| 5.4.2 Análise da transparência dos filmes | 37 |
| 5.4.3 Análise da umidade relativa dos filmes | 38 |
| 5.4.4 Análise da solubilidade dos filmes em água | 39 |
| 6 CONCLUSÃO | 41 |
| REFERÊNCIAS | 42 |

1 INTRODUÇÃO

O termo Química Verde (*Green Chemistry*) está relacionado ao desenvolvimento sustentável das atividades químicas tanto no âmbito das indústrias como na academia. Inicialmente foi apoiado e impulsionado pela Agência de Proteção Ambiental (*Environmental Protection Agency - EPA*) dos Estados Unidos da América. O principal foco da Química Verde é reduzir ou eliminar o uso ou a geração de substâncias perigosas, incentivando fabricantes de produtos químicos a assumirem uma maior responsabilidade nessa área, focando em recursos ou tecnologias mais limpas e com menos poluentes industriais (FERREIRA et al., 2014).

Sobre esse assunto, Paul Anastas e John C. Warner, em 1998, percebendo a necessidade de utilizar reações ambientalmente amigáveis, propuseram os 12 princípios da Química Verde:

1. Prevenção;
2. Economia Atômica;
3. Síntese de Produtos Menos Perigosos;
4. Modelo de Produtos Seguros;
5. Solventes e Auxiliares mais Seguros;
6. Busca pela Eficiência de Energia;
7. Uso de Fontes Renováveis de Matéria-Prima;
8. Minimização da Formação de Subprodutos;
9. Catálise;
10. Desenvolvimento de Compostos para a Degradação;
11. Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição;
12. Química Intrinsecamente Segura para a Prevenção de Acidentes.

Dentre estes princípios, destaca-se a importância em utilizar solventes mais seguros, emergindo, assim, a necessidade de desenvolver metodologias alternativas para substituição de solventes halogenados (e.g., clorofórmio e diclorometano). Diversas metodologias têm sido propostas na literatura, como a utilização de solventes supercríticos ($s\text{CO}_2$, $s\text{H}_2\text{O}$), solventes eutéticos profundos (DES – *Deep Eutectic Solvents*) e líquidos iônicos (LIs).

Os líquidos iônicos constituem uma classe de solventes verdes composta inteiramente de íons, um cátion orgânico e um ânion que pode ser orgânico ou inorgânico. Formados por unidades carregadas, que possuem baixa pressão de

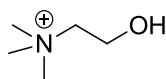
vapor, e, portanto, são considerados não voláteis. Tem pontos de fusão baixos, tipicamente inferiores a 100°C, e podem ser não-coordenantes e altamente polares, permitindo a dissolução de substâncias inorgânicas e orgânicas. Outra vantagem dos líquidos iônicos é que propriedades como a densidade, ponto de fusão, viscosidade, ou solubilidade em água ou outros solventes moleculares podem ser ajustadas alterando o ânion e/ou cátion. Estes compostos oferecem ambientes únicos para a química e podem ser usados para melhorar a eficiência de uma grande variedade de processos eletroquímicos, analíticos, sintéticos, e de engenharia, além de serem utilizados como catalisadores em uma ampla variedade de reações (MARTINS et al., 2008).

A inclusão dos líquidos iônicos como uma nova classe de materiais, primeiramente considerada não-tóxica e adequada para processos verdes, tem sido tema de estudos de toxicidade em vários níveis biológicos, a fim de avaliar os riscos para o meio ambiente a partir do seu uso nos processos de produção. De fato, alguns estudos já demonstraram que os líquidos iônicos derivados do imidazol são mais tóxicos que certos solventes orgânicos voláteis já utilizados na indústria química, como metanol e diclorometano (PERNAK et al., 2007; GOUVEIA et al., 2014).

Líquidos iônicos contendo cátions ou ânions derivados de biomateriais como aminoácidos foram desenvolvidos por Fukumoto et al. (2005), com intuito de que fossem menos tóxicos e mais biodegradáveis que aqueles não derivados de fontes naturais (PERNAK et al., 2007; GOUVEIA et al., 2014).

Outro importante precursor para a síntese de bio-LIs é a colina (figura 1), um nutriente essencial e composta pelo cátion (2-hidroxietil)-trimetilamônio, um tipo de sal de amônio quaternário que faz parte de vitaminas do complexo B.

Figura 1 - Estrutura química da colina.



Fonte: elaborada pela autora.

Essa amina natural é encontrada em uma variedade superior a 630 alimentos e é necessária para a síntese de inúmeras biomoléculas, como neurotransmissores, componentes essenciais presentes nas membranas, entre outros (ZEISEL, 2009).

As atividades anteriormente citadas demonstram o papel da colina no âmbito biológico, mas não menos importante é o seu papel na química, onde a utilização deste precursor tem se mostrado adequada para a produção de diferentes bio-LIs (FUKAYA et al., 2007; GOUVEIA et al., 2014; PERNAK et al., 2007). Além disso, estes bio-LIs, por serem solventes ambientalmente compatíveis, são alvos de diversas pesquisas que têm sido desenvolvidas visando a sua utilização como aditivos e/ou plastificantes de filmes oriundos de fontes naturais, em substituição aos polímeros de origem sintética não biodegradáveis (COLOMINES et al., 2016).

Uma das limitações para a utilização de plásticos biodegradáveis a partir do amido é o processo industrial para a sua produção (VAN SOEST e VLIEGENTHART, 1997). Primeiramente, é necessário um processo que não requeira uma alta demanda de investimento financeiro e que a tecnologia já utilizada pela indústria de plásticos convencionais possa apenas adaptar a sua estrutura. Outro requisito é de que os plastificantes e aditivos empregados sejam biodegradáveis e de características físico-químicas comparáveis as dos plásticos convencionais.

A utilização de líquidos iônicos em filmes biodegradáveis tem como vantagens: sua consistência, grande variação na sua composição e propriedades físicas e químicas, alta capacidade de solubilização, tanto de materiais orgânicos como inorgânicos e estabilidade térmica, todos esses fatores viabilizam a formação de solventes e/ou plastificantes (COLOMINES et al., 2016).

2 OBJETIVOS

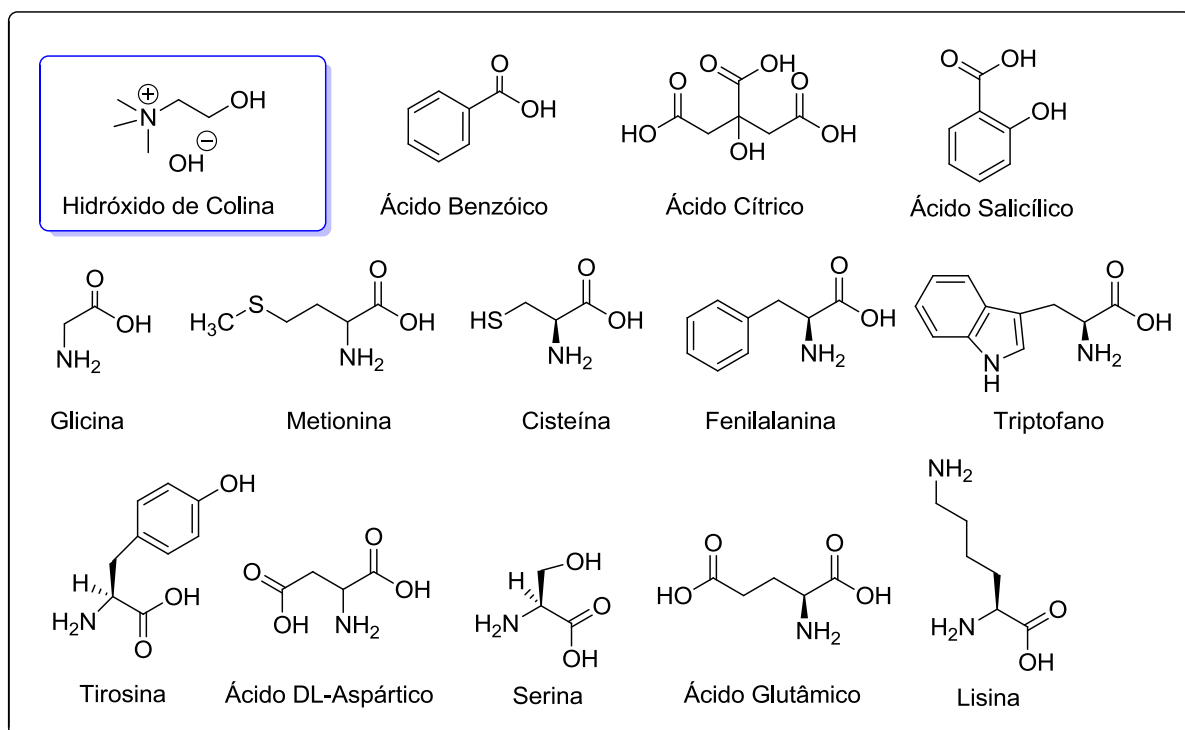
Considerando a importância do desenvolvimento de técnicas ambientalmente adequadas para a síntese de solventes de baixa toxicidade bem como de novos materiais, os objetivos deste projeto estão relacionados:

(i) desenvolvimento de metodologias para a síntese de líquidos iônicos derivados do hidróxido de colina, baseados em estruturas de compostos antimicrobianos comerciais amplamente utilizados na conservação de alimentos (figura 2);

(ii) à incorporação dos líquidos iônicos em filmes obtidos por fécula de mandioca;

(iii) à caracterização dos filmes por análises físicas e químicas para verificar a potencialidade do filme biodegradável associado ao líquido iônico.

Figura 2 - Estruturas químicas escolhidas para a síntese de LIs deste projeto.



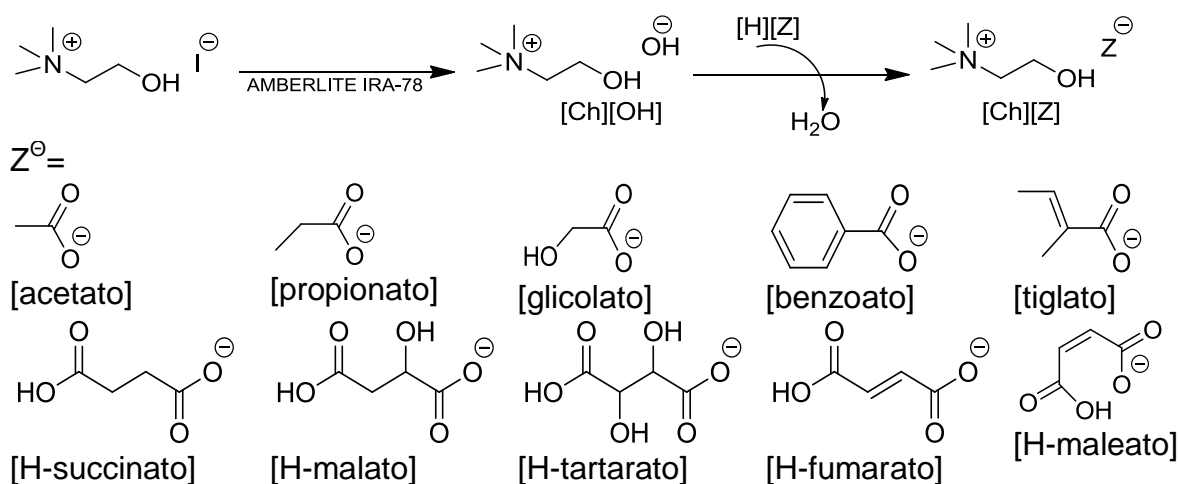
Fonte: elaborada pela autora.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Essa revisão da literatura tem como objetivo abordar as referências bibliográficas que estão relacionadas especificamente ao estudo realizado neste trabalho. Não serão abordados artigos que utilizam derivados da colina ou a colina modificada estruturalmente nesta revisão. Inicialmente serão apresentados os principais bio-líquidos iônicos baseados na estrutura da colina já publicados na literatura. Posteriormente, será discutido o desenvolvimento de biofilmes a partir do amido e a utilização de líquidos iônicos como aditivos e/ou plastificantes.

3.1 Síntese e caracterização de líquidos iônicos

A síntese de LIs formados a partir de biomateriais, como a colina (Ch), foi primeiramente proposta por Fukaya et al. no ano de 2007. Os autores utilizaram o iodeto de colina ([Ch][I]) como material de partida para a obtenção de uma série de LIs derivados de ácidos orgânicos (esquema 1). Primeiramente, ocorre uma reação de troca aniônica com a resina AMBERLITE IRA-78 para formar o hidróxido de colina ([Ch][OH]). Na sequência, uma solução aquosa de ácido acético foi adicionada lentamente, sob resfriamento, a solução aquosa de [Ch][OH]. A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente durante 6 horas para fornecer o [Ch][Acetato]. A metodologia desenvolvida para a reação modelo com ácido acético foi estendida para outros substratos, levando à formação de uma série de derivados de líquidos iônicos baseados na colina.



Esquema 1 – Estruturas químicas dos íons utilizados para síntese dos LIs (FUKAYA et al., 2007)

Os compostos [Ch][RCO₂] sintetizados foram caracterizados com equipamentos de análise térmica (DSC/TGA) a fim de determinar o temperatura de fusão (T_f), a temperatura de transição vítrea (T_v) e a temperatura de decomposição (T_{dec}) (tabela 1).

Tabela 1 - Propriedades térmicas (T_f , T_v e T_{dec} , em °C) dos LIs baseados no cátion colina

| Ânion | $T_f/^\circ\text{C}$ | $T_v/^\circ\text{C}$ | $T_{dec}/^\circ\text{C}^a$ |
|--------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------|
| Ânion do ácido monocarboxílico | | | |
| Acetato | 51 | ^b | 189 |
| Glicolato | 38 | -67 | 220 |
| Benzoato | 47 | -51 | 202 |
| Propionato | ^b | -74 | 184 |
| Tiglato | ^b | -62 | 192 |
| Ânion do ácido dicarboxílico | | | |
| H-succinato | ^b | -52 | 212 |
| H-malato | 99 | -40 | 210 |
| H-tartarato | 131 | -6 | 203 |
| H-maleato | 25 | -72 | 223 |
| H-fumarato | 80 | ^b | 219 |

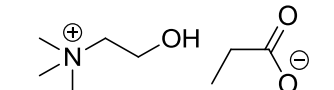
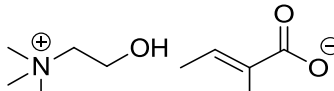
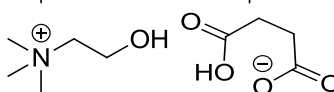
^aTemperatura a 5% de perda de peso. ^bNão detectado.

Fonte: adaptado de FUKAYA et al., 2007

No trabalho citado, os autores determinaram as propriedades de polaridade dos compostos do esquema 1 a partir dos parâmetros de Kamlet-Taft (α : acidez da ligação de hidrogênio, β : basicidade da ligação de hidrogênio, π^* : dipolaridade), obtido usando um único conjunto de corantes: corante de Reichardt's, 4-nitroanilina e *N,N*-dietil-4-nitroanilina. A tabela 2 mostra os parâmetros de Kamlet-Taft dos LIs baseados na colina. Os ânions propionato e tiglate originaram LIs com valores muito elevados de β . Esses ânions são as bases conjugadas de ácidos fracos, então esses LIs podem exibir fortes ligações de hidrogênio. O LI [Ch][H-maleato] tem um valor menor de β do que o [Ch][propionato] e o [Ch][tiglate]. Uma característica importante dos LIs com alta capacidade de formação de ligação de hidrogênio é a sua capacidade de dissolver compostos insolúveis como o DNA e a celulose (FUJITA et al., 2005; FUKAYA et al., 2006). Com isso, os sais de colina podem atuar

como solventes para biomateriais insolúveis, tendo em vista a sua capacidade de interação por meio de ligações de hidrogênio.

Tabela 2 - Estrutura química dos bio-líquidos iônicos e os parâmetros de Kamlet-Taft (α, β)

| Líquido iônico | Estrutura química | Kamlet-Taft parameters (a 25°C) | |
|------------------|---|---------------------------------|---------|
| | | α | β |
| [Ch][Propionato] |  | 0,52 | 0,98 |
| [Ch][Tiglate] |  | 0,59 | 0,95 |
| [Ch][H-Maleato] |  | 0,75 | 0,58 |

Fonte: adaptado de FUKAYA et al., 2007

Os resultados da análise de TGA são apresentados na tabela 3. Todos os LIs apresentaram temperaturas de decomposição abaixo de 180°C, que estão entre as temperaturas de decomposição do hidróxido de colina e do aminoácido correspondente. Nenhuma relação entre o tamanho dos cátions e a temperatura de decomposição foi encontrada para estes LIs. Estudos prévios na literatura sobre a síntese/caracterização deste tipo de LIs são limitados àqueles preparados a partir de hidróxido de colina e prolina ([Ch][Pro]), que apresenta uma temperatura de decomposição similar (159°C) (MORIEL et al., 2010).

Tabela 3 - Temperatura de decomposição dos Líquidos Iônicos a temperatura ambiente

| RTIL | T _{dec} (°C) |
|-----------|-----------------------|
| [Ch][Ala] | 152 |
| [Ch][Gly] | 148 |
| [Ch][Phe] | 166 |
| [Ch][Thr] | 171 |
| [Ch][His] | 128 |

Fonte: adaptado de MORIEL et al., 2010

Em busca de líquidos iônicos de baixa toxicidade, Gouveia et al. (2014) sintetizaram 8 compostos (tabela 4) a partir de uma série de aminoácidos (glicinato, *D,L*-alaninato, *D,L*-fenilalaninato, glutaminato, metionato, argininato, glutamato, cistinato), os quais foram utilizados como ânions. Os compostos obtidos

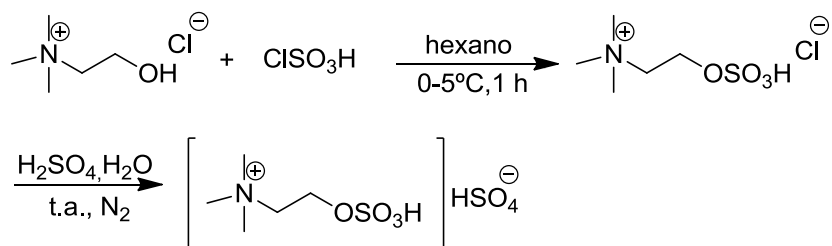
apresentaram temperatura de decomposição abaixo de 180°C, valores obtidos por meio de análise termogravimétrica. Baharuddin et al. (2016) sintetizou o líquido iônico derivado da fenilalanina para determinar sua toxicidade e os autores observaram que este LI é praticamente não tóxico, já que o valor do CL₅₀ não ultrapassou 100 mg.L⁻¹.

Tabela 4 - Estado físico e rendimento dos líquidos iônicos sintetizados por Gouveia (2014)

| Líquido Iônico | Estado físico a t.a.* | Cor | Rend. (%) |
|----------------|-----------------------|----------------|-----------|
| [Ch][Ala] | Líquido | Amarelo escuro | 78 |
| [Ch][Arg] | Líquido | Laranja | 35 |
| [Ch][Cys] | Líquido | Amarelo escuro | 35 |
| [Ch][Gln] | Líquido | Amarelo claro | 65 |
| [Ch][Glu] | Líquido | Amarelo claro | 65 |
| [Ch][Gly] | Líquido | Amarelo claro | 90 |
| [Ch][Met] | Líquido | Amarelo claro | 90 |
| [Ch][Phe] | Líquido | Laranja | 52 |

*t.a. - temperatura ambiente (≤25°C)

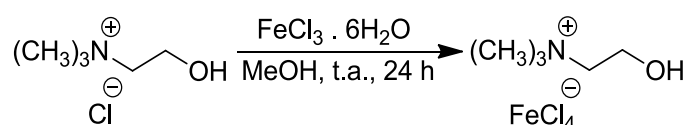
Peng et al. (2015) sintetizaram um LI [Ch-OSO₃H]HSO₄ à base de colina sulfatada, em duas etapas de reação. O novo catalisador [Ch-OSO₃H]HSO₄ é um líquido incolor à temperatura ambiente, um pouco viscoso, totalmente miscível com água e solúvel ou parcialmente solúvel em solventes orgânicos. O LI [Ch-OSO₃H]HSO₄ biodegradável possui um cátion de cadeia sulfatada que apresenta um bom desempenho de biodegradação e poderia ser biodegradado pelo processo de lama ativada. O rendimento do LI não foi informado.



Esquema 2 – Rota sintética para obtenção do LI sulfatado (PENG et al., 2015)

Khodajoo et al. (2016) desenvolveram um método para a síntese de um líquido iônico magnético (MIL – *Magnetic Ionic Liquid*), o qual combina as propriedades gerais dos líquidos iônicos à temperatura ambiente com as

propriedades associadas à incorporação de um íon metálico em sua estrutura, como forte resposta a um campo magnético externo e propriedades fotofísicas/ópticas ou catalíticas. O tetracloroferrato de colina foi sintetizado a partir de uma mistura de cloreto de colina e cloreto de ferro (III) hexahidratado (razão molar 1:1,2), a temperatura ambiente (esquema 3). O líquido iônico paramagnético foi caracterizado por vários métodos, dentre os quais: espectrometria de UV-Vis , espectroscopia Raman, ionização por electrospray.



Esquema 3 – Síntese do líquido iônico paramagnético derivado da colina (KHODAJOO et al. 2016)

3.2 Síntese de filmes baseados na estrutura do amido

O termo ‘filme’ é definido, geralmente, como uma camada fina única de materiais que podem ser usados como recobrimentos ou como separador de camadas. No entanto, o uso principal dos filmes é como estruturas de teste para determinação de propriedades como barreira para o vapor de umidade, resistência mecânica, solubilidade e outras propriedades que são fornecidas por certos materiais filmogênicos.

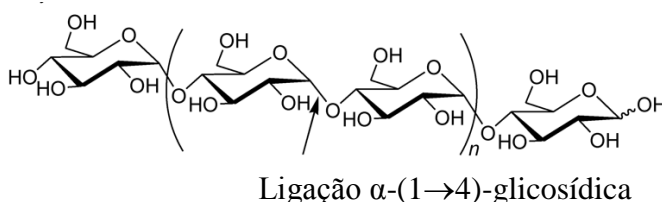
O amido é um material biopolimérico que vem ganhando destaque na produção de recobrimentos comestíveis, por ser abundante, renovável, comestível, de baixo custo e, ainda, uma alternativa para produzir materiais de embalagem de alimentos (BASIAK et al., 2017). Além disso, esta macromolécula é um polímero agrícola encontrado em uma variedade de plantas, incluindo trigo, milho, arroz, feijão e batatas (KOLYBABA et al., 2006). Este polímero representa mais de 60% de grãos de cereais e é relativamente fácil de separar dos outros componentes (JIMÉNEZ et al., 2012).

Dependendo da fonte botânica, os grânulos de amido variam em forma, tamanho, estrutura e composição química (MOLAVI et al., 2015). Os grânulos de amido são essencialmente compostos por dois polissacarídeos principais: amilose e amilopectina (Figura 3). A amilose é um polímero de cadeia linear de unidades de α -1,4-anidroglicose, com um tamanho molecular que varia de 20 a 800 kg/mol, que representa cerca de 20-25% da maioria dos amidos granulares. A amilose é

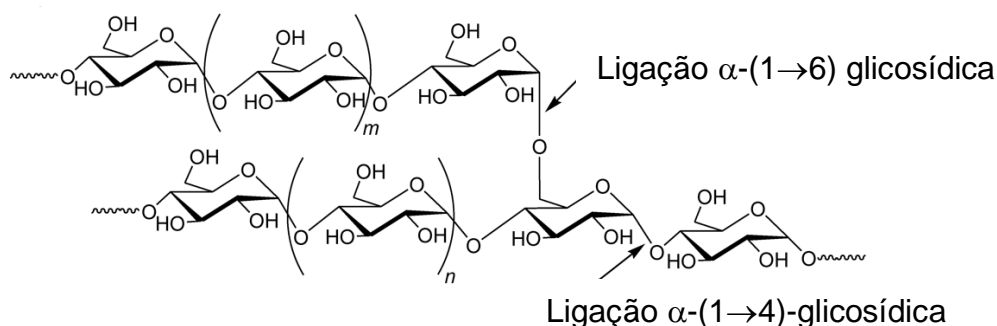
responsável pelas propriedades formadoras de película do amido (PERESSINI et al., 2003; BERTUZZI et al., 2007; JIMÉNEZ et al., 2012; BONILLA et al., 2013). A amilopectina é um polímero altamente ramificado de pequenas cadeias α -1,4 ligadas por pontos de ramificação α -1,6-glicosídicos que ocorrem a cada 25-30 unidades de glicose e com um peso molecular muito elevado (5000-30.000 kg/mol) (JIMÉNEZ et al., 2012). As diferenças de estrutura e peso molecular entre amilose e amilopectina levam a diferenças em suas propriedades moleculares e propriedades filmogênicas.

Figura 3 - Estruturas químicas da amilose e da amilopectina, com suas respectivas ligações α -(1 \rightarrow 4) e α -(1 \rightarrow 6) glicosídicas.

Amilose



Amilopectina



Fonte: Adaptado de Nelson e Cox (2005).

A maioria dos amidos são materiais semi-cristalinos, que variam de 15 a 45% de cristalinidade dependendo da proporção de amilose/amilopectina (geralmente de 20 a 25/75-80%). As regiões cristalinas são formadas pelas cadeias de ramificação curta na amilopectina enquanto a amilose e os pontos de ramificação da amilopectina formam as regiões amorfas. Os grânulos de amido não são solúveis em água fria, uma vez que as ligações de hidrogênio mantêm as cadeias de amido unidas. No entanto, quando o amido é aquecido em água, a estrutura cristalina é

rompida e as moléculas de água interagem com os grupos hidroxila de amilose e amilopectina resultando em uma solubilização parcial. O aquecimento de suspensões de amido em excesso de água permite a formação de ligações de hidrogênio e em temperaturas entre 65 e 90°C, dependendo do tipo de amido, ocorre um processo de gelatinização irreversível (JIMÉNEZ et al., 2012).

Para obter uma solução homogênea para a formação de filmes de amido, é necessário gelatinizar os grânulos em excesso de água (> 90% m/m). Este processo quebra a matriz de amilopectina e libera a amilose. Essas mudanças ocorrem devido à difusão da água através dos grânulos promovendo a fusão dos pequenos cristais de amido. O processo de gelatinização é muito complexo e é necessário obter uma solução homogênea durante a preparação do filme. A técnica principal para obter filmes de amido é o processo úmido, onde os polímeros são solubilizados e depois a solução formadora de película é seca. O processo úmido é geralmente utilizado para a obtenção de filmes comestíveis, ou para aplicar revestimentos por imersão, escovação ou pulverização em produtos alimentares (PERESSINI et al., 2003).

Os filmes de amido possuem excelentes propriedades de barreira ao oxigênio devido à sua estrutura de rede com ligação de hidrogênio altamente ordenada na qual a amilose e a amilopectina formam regiões cristalinas e não cristalinas em camadas alternadas. Portanto, as propriedades de barreira são melhoradas pelo aumento da cristalinidade ou maior teor de amilopectina no material. Os filmes à base de amido têm algumas desvantagens em comparação com os polímeros sintéticos convencionais. A resistência à tração é relativamente alta, mas a porcentagem de alongamento é baixa, devido às regiões amorfas formadas pela amilose resultando em propriedades mecânicas precárias. Embora esses filmes sejam materiais hidrofílicos, os filmes de amido com estrutura cristalina superior são menos sensíveis à umidade e à umidade relativa ambiental (MOLAVI et al., 2015; JONHED et al., 2008; MALI et al., 2004). Portanto, é necessário adicionar um plastificante para superar a fragilidade do filme causada por extensas forças intermoleculares.

Os plastificantes modificam ou melhoram as propriedades mecânicas, reduzem a tensão de deformação, dureza, densidade e viscosidade e aumentam a flexibilidade da cadeia polimérica, bem como a resistência à fratura. Alguns plastificantes comumente usados são polióis (glicerol, sorbitol e polietileno glicol), açúcares (glicose e sacarose) e lipídios (monoglicéridos, fosfolípidos e surfactantes)

(VIEIRA et al., 2011; ESPITIA et al., 2014). Por outro lado, os plastificantes alimentares comuns diminuem a fragilidade e aumentam a flexibilidade do filme. Considerando a necessidade de plastificantes com melhores propriedades físico-químicas, os pesquisadores tem direcionado sua atenção para os Líquidos Iônicos .

3.3 Aplicação dos LIs nos biofilmes

O amido é um dos biopolímeros naturais mais abundantes encontrado em várias culturas. Utilizando um polímero a base de petróleo, o amido pode ser processado para se transformar em um material termoplástico. No entanto, esse procedimento requer a presença de moléculas menores, os plastificantes, que desempenham o papel de favorecer a desnaturação do amido nativo, e reduzir as interações intermoleculares entre as cadeias de amido no estado amorfo (van BEILEN e POIRIER, 2007; COLOMINES et al., 2016).

A água é o plastificante mais eficiente do amido, porém, por ser uma molécula altamente volátil, resulta em uma alta sensibilidade das propriedades termomecânicas dos materiais de amido à umidade relativa (UR). Para melhor controlar as propriedades mecânicas, vários plastificantes não voláteis têm sido estudados, resultando em uma ampla gama de propriedades mecânicas que dependem do tipo e do conteúdo do plastificante (LOURDIN et al., 1997). Os polióis (em particular o glicerol) são os compostos mais utilizados para a plastificação do amido, no entanto, apresentam algumas desvantagens graves, sendo a principal delas a influência da recristalização do amido plastificado durante o armazenamento (FOLLAIN, 2005).

Nos últimos anos, Líquidos Iônicos ou Solventes Eutéticos Profundos (DES) foram investigados como novos plastificantes para o amido. Devido à sua forte capacidade de formar ligações de hidrogênio, esses compostos são altamente eficientes durante o estágio de desestruturação do amido nativo. Além disso, tem sido observado que a presença de LIs ou DES pode impedir a recristalização do amido durante o armazenamento, resultando em propriedades termomecânicas mais estáveis (SANKRI et al., 2010; XIE et al., 2015; ZDANOWICZ et al., 2016).

Colomines et al. (2016) realizaram testes para identificar os Bio-LIs que poderiam ser utilizados como plastificantes de amido (tabela 5), o glicerol é considerado como plastificante de referência. Do ponto de vista qualitativo, apenas três Bio-LIs ([Ch][Ace], [Ch][Cit] e [Ch][Lac]) possibilitaram a obtenção de filmes de

uma qualidade comparável com a do filme à base de glicerol. O filme é considerado como "bom" se for homogêneo e fácil de manusear. Para outros Bio-LIs, os filmes obtidos, que eram frágeis e menos homogêneos, são qualificados como "médios". O Bio-LI que não possibilitou a obtenção de filmes e, portanto, suas propriedades formadoras de filme são qualificadas como "ruins".

Tabela 5 – Propriedades dos filmes de amido obtidos por *casting* (21 °C, 57% UR)

| Composição: Amido (77% m/m)/ Bio-LI (23% m/m) | Atividade Plastificante | Recristalização (depois de 8 semanas) | Teor de umidade (%) |
|--|------------------------------------|--|--------------------------------|
| Amido/[Ch][Ace] | Boa | Tipo-B | 15,2 ± 0,2 |
| Amido/[Ch][Sac] | Ruim | Nenhuma | 11,7 ± 0,2 |
| Amido/[Ch][Sal] | Média | Nenhuma | 11,9 ± 0,2 |
| Amido/[Ch][Cit] | Boa | Nenhuma | 16,7 ± 0,2 |
| Amido/[Ch][Lac] | Boa | Nenhuma | 16,8 ± 0,2 |
| Amido/[Ch][Fur] | Média | Nenhuma | 12,8 ± 0,2 |
| Amido/[Ch][Glicerol] | Boa | Tipo-B | 11,6 ± 0,2 |

Fonte: adaptado de COLOMINES et al., 2016

Os autores observaram a evolução das propriedades mecânicas dos filmes de amido com Bio-LIs em relação a umidade relativa, cujos resultados mostraram que tanto o tipo de ânion quanto o cátion afetam o comportamento termo(hidro)mecânico do amido. A análise dinâmico-mecânica dos filmes permite medir a evolução do módulo de armazenamento durante a varredura de umidade relativa. O relaxamento do estresse mecânico é observado dentro de uma faixa de umidade de 30 a 70%. As mudanças do módulo com a umidade podem ser “suaves” ou “irregulares”, dependendo do tipo de plastificante. Apesar de uma T_v bastante alta, e um alto nível de água para o amido/[Ch][Ace], as mudanças de módulo são mais contínuas em comparação com o amido/[Bmim][Cl], que mostra uma mudança de módulo muito abrupta. Em contraste, apesar de uma baixa T_v de -6°C para o amido/[Ch][Lac], o módulo permanece bastante alto em relação ao domínio da umidade. Esses resultados fornecem informações diretas sobre o comportamento dos filmes em condições de uso e sob variações de umidade (COLOMINES et al., 2016).

4 METODOLOGIA

Considerando os objetivos apresentados nesse trabalho de pesquisa, a metodologia adotada está delineada nos seguintes tópicos: (i) acompanhamento da literatura pela base de dados *Web of Science*; (ii) síntese dos LIs baseados na estrutura da colina como cátion e aminoácidos e/ou ácidos orgânicos como ânions; (iii) purificação e caracterização quanto a solubilidade dos compostos; (iv) aplicação dos LIs sintetizados em biofilmes de amido.

4.1 Reagentes e solventes utilizados

Os reagentes e solventes utilizados para a síntese dos compostos deste trabalho de conclusão de curso, foram de qualidade técnica ou P.A. e/ou purificados segundo procedimentos usuais de laboratório (PERRIN e ARMAREGO 1996).

4.2 Síntese e purificação dos Líquidos Iônicos

A síntese dos líquidos iônicos seguiu uma rota sintética adaptada da utilizada por Moriel et al. (2010). A metodologia consistiu em reagir quantidades equimolares do hidróxido de colina com uma série de aminoácidos e ácidos orgânicos, sob agitação constante durante seis horas, à temperatura ambiente. Após o tempo de reação, a mistura foi deixada sob vácuo para a remoção total da água resultante da reação. Como os compostos foram obtidos com algumas impurezas cromóforas, foi realizada uma etapa de purificação. Utilizou-se metanol a quente para solubilização e carvão ativo para adsorção das partículas, na sequência houve a filtração, secagem com sulfato de sódio e evaporação do solvente.

4.3 Teste qualitativo de solubilidade dos LIs

Os testes de solubilidade dos líquidos iônicos seguirá metodologia amplamente descrita por Hansen (1967), em que pequenas frações das amostras são adicionadas em tubos de ensaio e solubilizadas com diferentes solventes como: hexano, éter etílico, clorofórmio, acetato de etila, acetona, etanol, metanol e água (HANSEN, 1967; AZEVEDO, 2013). O processo consistiu em adicionar uma dada massa de soluto ao solvente, numa proporção de 10% em massa do soluto (HANSEN, 1967; BRUSANTIN, 2000). As análises foram realizadas em tubos de ensaio contendo soluções de 50 mg de soluto e 45 mg do solvente, os quais foram

mantidos sob agitação leve por 24 horas, à temperatura ambiente, e permanecendo em repouso por mais 24 horas.

4.4 Formulação do Filme Biodegradável

A preparação dos filmes biodegradáveis inclui a composição do recobrimento biodegradável e a caracterização de suas propriedades mecânicas e óticas. Filmes biodegradáveis foram formulados a partir do amido de mandioca (*M. esculenta* Crantz), obtido comercialmente *in natura*. A fécula foi posteriormente lavada, drenada (3 a 4 vezes), peneirada e secada ao ar durante aproximadamente 48 horas. Posteriormente, parte da fécula foi colocada para secar em uma estufa com temperatura controlada (105°C, 24 horas ou até que a massa estivesse constante). Os dados de massa obtidos foram utilizados para determinar a sua umidade (LUTZ, 2008).

Para a formulação das soluções finais, foi utilizado o método de *casting*, o qual consiste no aquecimento da mistura sob agitação constante até a temperatura de geleificação (70°C), para posterior adição dos plastificantes utilizados em cada filme. Foram depositados 35 mL das soluções filmogênicas em placas de vidro medindo 12×12 cm, que foram marcadas com fita adesiva, e deixadas por aproximadamente 48 horas ou até que estivessem facilmente removíveis das placas. Os filmes permaneceram sob umidade controlada (50% UR) durante 48 horas antes da realização das análises.

4.5 Espessura dos Filmes

A caracterização dos filmes quanto a espessura foi realizada com um paquímetro digital, Lotus Plus, 0-150 mm (CHIUMARELLI e HUBINGER, 2014).

4.6 Propriedades Ópticas

O teste de propriedade óptica foi realizado em triplicata, os filmes foram cortados em retângulos e colocados em cubeta de quartzo em um espectrofotômetro (Thermo Scientific, modelo Genesys 10S UV-VIS, Brasil) para medição da transmitância (I). Os dados de transmitância e os de espessura (δ mm) foram utilizados na equação 1 (TUMWESIGYE et al., 2016) para encontrar o percentual de transparência (%T) dos filmes.

$$\%T = \frac{\text{Log}I_0}{I_8} \times 100 \quad \text{Eq. 1}$$

4.7 Solubilidade dos filmes em água

Para determinação da solubilidade dos filmes, utilizou-se uma metodologia adaptada daquela utilizada por Chiumarelli e Hubinger (2012), na qual recortes dos filmes medindo 2x2 cm foram pesados e imersos em 50 mL de água destilada. Posteriormente, as misturas foram agitadas lentamente em uma mesa agitadora durante 24 horas a temperatura ambiente. O conteúdo de massa final foi determinado após deixar os filmes durante 24 horas em uma estufa a 105°C.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. 2}$$

4.8 Teor de umidade dos filmes

A determinação da umidade seguiu a metodologia adaptada daquela utilizada por Adzaly et al. (2015), em que recortes dos filmes medindo 2x2 cm foram pesados e deixar os filmes durante 24 horas em uma estufa a 105°C. A umidade foi calculada segundo a relação apresentada na equação 3:

$$\text{Umidade (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

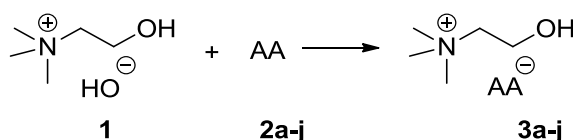
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nessa seção é apresentada a nomenclatura dos líquidos iônicos sintetizados neste trabalho. Na sequência são mostradas e discutidas as condições reacionais para síntese dos compostos e a aplicação em filmes de amido. Os resultados são apresentados em forma de tabelas e esquemas.

5.1 Numeração e Nomenclatura dos Compostos

A numeração dos reagentes e produtos deste trabalho são apresentadas nas tabelas 6-9. De forma resumida, foi estabelecida a seguinte numeração: hidróxido de colina **1**, aminoácidos **2a-j**, LI derivados do hidróxido de colina **3a-j**. Os ácidos orgânicos **4a-c**, e seus respectivos líquidos iônicos **5a-c**, compõem a segunda série de líquidos iônicos.

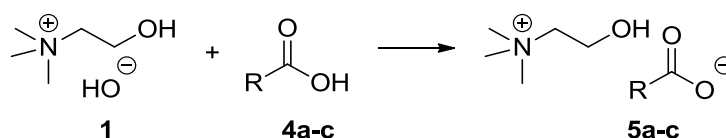
Tabela 6 - Nomenclatura e numeração dos aminoácidos **2a-j**



| Composto | Aminoácido | Abreviação |
|-----------|----------------------------|------------|
| 2a | Ácido <i>DL</i> -aspártico | Asp |
| 2b | Ácido Glutâmico | Glu |
| 2c | Cisteína | Cis |
| 2d | Fenilalanina | Fen |
| 2e | Glicina | Gly |
| 2f | Lisina | Lis |
| 2g | Metionina | Met |
| 2h | Serina | Ser |
| 2i | Tirosina | Tir |
| 2j | Triptofano | Tri |

Tabela 7 - Nomenclatura e numeração dos Líquidos Iônicos **3a-j** sintetizados neste trabalho

| Composto | LI | Nomenclatura |
|----------|-----------|---|
| 3a | [Ch][Asp] | Aspartato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 3b | [Ch][Glu] | Glutamato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 3c | [Ch][Cis] | Cisteinato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 3d | [Ch][Fen] | Fenilalaninato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 3e | [Ch][Gly] | Glicinato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 3f | [Ch][Lis] | Lisinato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 3g | [Ch][Met] | Metionato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 3h | [Ch][Ser] | Serinato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 3i | [Ch][Tir] | Tirosinato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 3j | [Ch][Tri] | Triptofanato de (2-hidroxil) trimetilamônio |

Tabela 8 - Nomenclatura e numeração dos ácidos orgânicos **4a-c**

| Composto | Ácido Orgânico | R |
|-----------|------------------|--|
| 4a | Ácido Benzoico | C ₆ H ₅ |
| 4b | Ácido Cítrico | HO-C(CH ₂ CO ₂ H) ₂ |
| 4c | Ácido Salicílico | 2-HO-C ₆ H ₄ |

Tabela 9 - Nomenclatura e numeração dos Líquidos Iônicos **5a-c** sintetizados neste trabalho

| Composto | LI | Nomenclatura |
|-----------|---|---|
| 5a | [Ch][C ₆ H ₅] | Benzoato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 5b | [Ch][HO-C(CH ₂ CO ₂ H) ₂] | Citrato de (2-hidroxil) trimetilamônio |
| 5c | [Ch][2-HO-C ₆ H ₄] | Salicilato de (2-hidroxil) trimetilamônio |

5.2 Síntese dos Líquidos Iônicos

Após os testes com todos os aminoácidos listados na tabela 5, apenas a cisteína não resultou no líquido iônico esperado. O aminoácido anteriormente citado não solubilizou a temperatura ambiente mesmo após a adição de 1 mL de água destilada para 3 mmol de reagente. A reação foi aquecida em banho de óleo a 100°C, no entanto a mistura não modificou sua consistência, permanecendo insolúvel.

Todos os líquidos iônicos sintetizados apresentaram características semelhantes dentre as quais se destacam líquidos de alta viscosidade, com coloração variando entre amarelo claro a amarelo escuro.

Os rendimentos obtidos para as séries de LIs sintetizados encontram-se na tabela 9. Os líquidos iônicos **3e-g** e **3j** não passaram pelo processo de purificação e secagem, por este motivo apresentam altos rendimentos. Os LIs **3a** e **5c** apresentaram menores rendimentos, possivelmente por haver água na mistura, ou grande quantidade de impurezas que foram removidas após a purificação.

Tabela 10 – Rendimento dos LIs 3a-j, 5a-c sintetizados

| Composto | Rendimento (%) | Composto | Rendimento (%) |
|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| 3a | 85,0 | 3h | 90,0 |
| 3b | 88,0 | 3i | 92,6 |
| 3c | - | 3j | 99,9 |
| 3d | 95,0 | 5a | 91,0 |
| 3e | 99,4 | 5b | 87,8 |
| 3f | 99,7 | 5c | 85,9 |
| 3g | 99,2 | | |

5.3 Teste qualitativo de solubilidade dos LIs

Hansen publicou uma lista com parâmetros de solubilidade de centenas de solventes (HANSEN, 2007). Através desses dados pode-se selecionar uma série de

solventes para os ensaios experimentais de solubilidade, abrangendo os de caráter apolar, de média polaridade e os de caráter polar, de acordo com os reagentes disponíveis nos laboratórios de Química da UFPB – Campus II. A tabela 11 apresenta a constante dielétrica dos solventes utilizados para os testes de solubilidade dos líquidos iônicos.

Tabela 11 - Solventes selecionados para o teste qualitativo de solubilidade dos LIs e suas respectivas constantes dielétricas.

| Solvente | Constante dielétrica | Solvente | Constante dielétrica |
|------------------|-----------------------------|-----------------|-----------------------------|
| Hexano | 1,9 | Acetona | 19,5 |
| Éter dietílico | 4,3 | Etanol | 24,3 |
| Clorofórmio | 4,8 | Metanol | 32,6 |
| Acetato de Etila | 6,2 | Água | 78,5 |

A solubilidade dos líquidos iônicos **3** e **5** sintetizados neste trabalho apresentou comportamento similar nos diferentes solventes, sendo insolúvel em hexano, éter dietílico, clorofórmio, acetato de etila e acetona e solúvel em etanol, metanol e água. O único LI que apresentou comportamento diferente dos demais foi o **5c**, derivado do ácido salicílico que é solúvel em acetona. A solubilidade deste composto deve ser oriunda das características do precursor ácido salicílico que é solúvel em acetona. Os dados obtidos através destes experimentos demonstraram que os líquidos iônicos são altamente polares, mesmo quando os aminoácidos apolares como cisteína, glicina, fenilalanina, triptofano e metionina foram utilizados (tabela 12).

Tabela 12 - Resultado do teste qualitativo de solubilidade dos Líquidos Iônicos **3a-j, 5a-c**

| LIs 3a-j, 5a-c* | |
|------------------------|--|
| Solúvel | Insolúvel |
| Etanol, Metanol, Água | Hexano, Éter Dietílico, Clorofórmio, Acetato de Etila, Acetona |

***5c**: solúvel em acetona

5.4 Filmes biodegradáveis

Um importante parâmetro a ser avaliado na preparação de filmes biodegradáveis é a concentração necessária de agentes plastificantes, os quais são responsáveis pelo estágio de desestruturação do amido nativo devido a forte capacidade de formar ligações de hidrogênio que estes aditivos possuem. Diversos estudos apontam que o glicerol atua como um importante plastificante de soluções filmogênicas, entretanto, a adição de outros agentes se faz necessária para a otimização das propriedades mecânicas e físico-químicas dos filmes biodegradáveis (FARAHNAKY, et al., 2012). Dentre os líquidos iônicos sintetizados, [Ch][Glu] e [Ch][Bz] foram escolhidos para serem avaliados como agentes plastificantes dos biofilmes de amido, sendo um representante da série de LIs derivados de aminoácidos e outro da série de LIs derivados de ácidos orgânicos.

Assim, diferentes concentrações dos plastificantes glicerol e/ou líquidos iônicos foram utilizadas a fim de avaliar qual destas resultaria em um filme com propriedades ópticas melhores, um dos parâmetros analisados neste trabalho. As concentrações dos plastificantes estão descritas na tabela 13 (Entradas 1 a 7). A concentração da solução de amido para a preparação dos filmes é uma solução aquosa a 3%, similarmente a utilizada por Colomines (2016). Para melhor comparação, foi utilizado um biofilme padrão contendo glicerol (1%) como plastificante.

Os filmes foram retirados das placas de vidro após a secagem e permaneceram sob umidade controlada durante 48 horas, pois durante o armazenamento, a amilose e a amilopectina podem se recrystalizar em estruturas do tipo A ou B, isso porque o amido possui tanto regiões amorfas quanto ordenadas. A taxa de recrystalização depende da fonte de amido, do teor de amilose e das condições de armazenamento. Quando o teor de umidade do ambiente aumenta, a quantidade de estruturas cristalinas aumenta. Similarmente, com um aumento no tempo de armazenamento (particularmente em níveis de umidade ambiente acima de 60%), o número de cristalitos tipo B aumenta (JANSSEN E MOSCICKI, 2009).

Tabela 13 - Concentrações das formulações de biofilmes de amido.

| Entrada | Glicerol % (m/m) | LI [Ch][Glu] ou [Ch][Bz] % (m/m) |
|----------------|-----------------------------|---|
| 1 | 1,00 | - |
| 2 | - | 1,0 |
| 3 | 0,50 | 0,5 |
| 4 | 0,25 | 1,0 |
| 5 | 0,50 | 1,0 |
| 6 | - | 0,5 |
| 7 | 0,50 | - |

Nas seções seguintes (5.4.1 até 5.4.4) são abordadas as análises dos dados referentes a caracterização dos filmes com relação às propriedades físicas e ópticas mencionadas na metodologia.

5.4.1 Análise dos dados de espessura

A espessura é definida como a distância entre as duas superfícies principais do material, sendo considerada um parâmetro importante para filmes plásticos mono ou multicamadas. Conhecendo-se a espessura, é possível obter informações sobre a resistência mecânica e as propriedades de barreira a gases e ao vapor de água do material, bem como fazer estimativas sobre a vida útil de alimentos acondicionados nestes materiais (SOBRAL, 2000). Segundo Sobral (2000), nos processos de produção do tipo *casting*, onde ocorre a secagem por evaporação do solvente, o controle da espessura dos filmes se torna mais difícil quando se trabalha com solução filmogênica viscosa, devido à dificuldade de espalhar esse material.

A primeira etapa da análise dos dados consistiu na verificação da espessura dos filmes em função da variação da concentração dos plastificantes (tabela 14). O filme utilizado como referência (entrada 1) apresentou uma espessura de 0,070 mm. Uma redução na espessura foi observada para os filmes com o LI [Ch][Glu] obtidos nas concentrações de 1% de LI ou 0,5% de LI e 0,5% de glicerol como plastificantes (entradas 2 e 3, respectivamente). Como resultado, observa-se que plastificantes diferentes não causam variação na espessura, desde que a concentração final seja a mesma. Este comportamento foi observado apenas para os filmes formulados com o LI [Ch][Glu]. No caso de um aumento na concentração dos plastificantes (entradas

4 e 5) observa-se um aumento proporcional na espessura dos filmes, enquanto que a diminuição desta para apenas 0,5% de LI (entrada 6) resulta em um biofilme pouco espesso (0,035 mm). Para comparação, foi utilizada uma concentração de 0,5% de glicerol (entrada 7), no entanto, o filme obtido possui uma espessura aproximadamente 50% maior do que o de mesma concentração de LI (entrada 6). Resultados similares foram observados para as formulações com o LI [Ch][Bz], onde todas as espessuras verificadas são menores do que os dois filmes que continham apenas glicerol (entradas 1 e 7).

Tabela 14 - Dados de espessura obtidos a partir de diferentes formulações de biofilmes de amido utilizando o LI [Ch][Glu] ou LI [Ch][Bz] e o glicerol como plastificantes.

| Entrada | Glicerol % (m/m) | LI % (m/m) | LI [Ch][Glu] | LI [Ch][Bz] |
|---------|---------------------|---------------|---------------|---------------|
| | | | δ (mm) | δ (mm) |
| 1 | 1,0 | - | 0,070 | 0,070 |
| 2 | - | 1,0 | 0,043 | 0,055 |
| 3 | 0,50 | 0,5 | 0,043 | 0,050 |
| 4 | 0,25 | 1,0 | 0,055 | 0,042 |
| 5 | 0,50 | 1,0 | 0,065 | 0,045 |
| 6 | - | 0,5 | 0,035 | 0,040 |
| 7 | 0,5 | - | 0,066 | 0,066 |

δ : espessura (mm)

5.4.2 Análise da transparência dos filmes

Com relação aos dados de transparência para o filme formulado com o LI [Ch][Glu] (tabela 15), foi possível notar que o percentual desta propriedade aumenta com a diminuição da espessura. Os dados de transparência apresentaram comportamento similar aos da espessura quando a concentração dos plastificantes foi a mesma. A adição de 0,5% de LI resultou nos maiores percentuais de transparência e, conseqüentemente, em uma menor opacidade dos biofilmes, o que é uma característica extremamente importante na obtenção dos mesmos.

Tabela 15 - Dados de transparência obtidos a partir de diferentes formulações de biofilmes de amido utilizando o LI [Ch][Glu] ou LI [Ch][Bz] e o glicerol como plastificantes.

| Entrada | Glicerol % (m/m) | LI % (m/m) | [Ch][Glu] | | [Ch][Bz] | |
|----------|---------------------|---------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | | | I (%) | T (%) | I (%) | T (%) |
| 1 | 1,00 | - | 69,20 | 67,90 | 69,20 | 67,90 |
| 2 | - | 1,0 | 74,55 | 63,07 | 73,90 | 49,16 |
| 3 | 0,50 | 0,5 | 74,95 | 62,73 | 74,80 | 53,43 |
| 4 | 0,25 | 1,0 | 70,45 | 51,57 | 76,95 | 61,10 |
| 5 | 0,50 | 1,0 | 68,50 | 44,88 | 74,85 | 59,33 |
| 6 | - | 0,5 | 61,75 | 92,46 | 70,50 | 70,86 |
| 7 | 0,50 | - | 85,70 | 35,36 | 85,70 | 35,36 |

I: transmitância; (%) T: porcentagem de transparência

5.4.3 Análise da umidade relativa dos filmes

A tabela 16 apresenta os dados de umidade relativa dos filmes. Dentre os filmes formulados, o que continha apenas glicerol (entrada 1) apresentou o maior percentual de umidade relativa (26,34%). O filme de mesma concentração (entrada 2) utilizando o LI [Ch][Glu] como plastificante, obteve uma redução de 34,85% em sua umidade relativa. O filme (entrada 3) que apresenta a mesma concentração dos anteriores obteve uma redução de 31,07%. A concentração do LI reduzida para 0,5% (entrada 6) resultou em uma melhor relação entre concentração × UR. Os filmes formulados com o LI [Ch][Bz] (entradas 2 e 6) apresentaram um comportamento semelhante àqueles formulados com o LI [Ch][Glu] quando avaliados a redução na porcentagem de umidade relativa. Os valores obtidos foram de aproximadamente 35% e 31% respectivamente.

Tabela 16 - Dados de umidade relativa obtidos a partir de diferentes formulações de biofilmes de amido utilizando o LI [Ch][Glu] ou LI [Ch][Bz] e o glicerol como plastificantes.

| Entrada | Glicerol % (m/m) | LI % (m/m) | [Ch][Glu] | [Ch][Bz] |
|----------|---------------------|------------|-------------|-------------|
| | | | UR (%) | UR (%) |
| 1 | 1,00 | - | 26,34 | 26,34 |
| 2 | - | 1,0 | 9,18 | 9,31 |
| 3 | 0,50 | 0,5 | 8,18 | 9,40 |
| 4 | 0,25 | 1,0 | 9,04 | 7,15 |
| 5 | 0,50 | 1,0 | 7,21 | 13,36 |
| 6 | - | 0,5 | 7,59 | 8,23 |
| 7 | 0,50 | - | 12,50 | 12,50 |

5.4.4 Análise da solubilidade dos filmes em água

Tanto o LI quanto o glicerol possuem caráter hidrofílicos, sendo o primeiro mais forte, o que resulta em uma maior solubilidade dos filmes quando é adicionado apenas o LI como plastificante. Os dados de solubilidade determinados para os filmes formulados com os LIs e o glicerol foram apresentados na tabela 17. Observa-se que quanto maior a adição do LI [Ch][Glu], maior a solubilidade dos filmes (entradas 2 e 6), os quais apresentaram os maiores percentuais de solubilidade (80,50% e 95,07%). Os filmes das entradas 3, 4 e 5 possuem uma diferença de solubilidade pequena (aproximadamente 5%) quando comparados ao que apresentou o maior valor de solubilidade (entrada 6). O comportamento de solubilidade dos filmes com o uso do LI [Ch][Bz] como plastificante foi semelhante àqueles que utilizaram o LI [Ch][Glu]. A variação entre as entradas 3 e 4 foi de aproximadamente 8%. Comparando as entradas 6 da tabela 17, observa-se que, em ambos os casos, nessa concentração foram obtidos os maiores percentuais de solubilidade 95,07% e 90,32%, respectivamente.

Tabela 17 - Dados de solubilidade em água obtidos a partir de diferentes formulações de biofilmes de amido utilizando o LI [Ch][Glu] ou LI [Ch][Bz] e o glicerol como plastificantes.

| Entrada | Glicerol % (m/m) | LI % (m/m) | [Ch][Glu] | [Ch][Bz] |
|----------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|
| | | | Solubilidade (%) | Solubilidade (%) |
| 1 | 1,00 | - | 69,95 | 69,95 |
| 2 | - | 1,0 | 80,50 | 86,21 |
| 3 | 0,50 | 0,5 | 42,65 | 38,81 |
| 4 | 0,25 | 1,0 | 40,74 | 46,20 |
| 5 | 0,50 | 1,0 | 45,52 | 63,85 |
| 6 | - | 0,5 | 95,07 | 90,32 |
| 7 | 0,50 | - | 63,84 | 63,84 |

6 CONCLUSÃO

O desenvolvimento de novos líquidos iônicos derivados de compostos biodegradáveis e de fácil acesso é de suma importância. Neste trabalho, foram sintetizados 13 LIs que estão sendo usados de forma inédita como plastificantes para filmes de amido de mandioca. Das duas séries de LI sintetizados, dois foram escolhidos para formulação de biofilmes, os quais foram utilizados em 5 concentrações diferentes, associados ou não ao glicerol. Foram realizadas análises de espessura, transparência, solubilidade em água e umidade relativa.

Geralmente, formulações à base de amido levam a um alto grau de opacidade devido à adição de plastificantes. No entanto, observamos que a adição de LIs resulta em biofilmes com maiores percentuais de transparência quando comparado com os demais que utilizam a combinação de glicerol e LI como plastificantes. Os filmes que continham 0,5% de LI [Ch][Glu] ou de 0,5% LI [Ch][Bz] apresentaram os melhores valores de transparência, 92,46% e 70,86%, respectivamente. Em relação a espessura, os filmes com a concentração de 0,5% de LI também apresentaram os melhores valores (0,035 e 0,040 mm), quando comparados aos de glicerol 0,5% e 1% (0,066 e 0,070 mm). Estes resultados se devem, provavelmente, ao potencial de solubilização do LI e sua interação com as cadeias poliméricas do amido.

A análise de umidade relativa mostrou que a utilização de 0,5% dos LIs resultou em uma melhor relação concentração \times UR. Os percentuais de umidade relativa para os dois filmes foram de 7,59% para o LI [Ch][Glu] e 8,23% para o LI [Ch][Bz].

Por possuir um caráter hidrofílico maior do que o glicerol, os filmes que continham apenas LI resultaram em uma maior solubilidade. O filme com 0,5% de LI [Ch][Glu] obteve o maior percentual de solubilidade em água, 95,07%, enquanto o do LI [Ch][Bz] obteve 90,32%.

Em todas as análises realizadas, o filme que continha apenas 0,5% de LI apresentou melhores resultados, comprovando que é possível realizar a substituição do glicerol por LI, sem que seja necessário adicionar uma concentração elevada de LI.

Assim, neste trabalho foram apresentadas novas formulações para a obtenção de filmes com menor espessura, melhor percentual de transparência, solubilidade e umidade relativa para obtenção de filmes à base de bio-líquidos iônicos e amido.

7 REFERÊNCIAS

ADZALY, N. Z. Development of a novel sausage casing. **Journal of Food Engineering**. v. 152, p. 24–31, 2015.

ALVES, V. D.; et al. Effects of glycerol and amylose enrichment on cassava starch films properties. **Journal of Food Engineering**. v. 78, n. 2, p. 941-946, 2007.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J.; **Green Chemistry: Theory and Practice**, Oxford University Press: Oxford, 1998.

AZEVEDO, G. R. Avaliação dos parâmetros de solubilidade de Hansen do paracetamol e de óleos essenciais. 2013. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

BAHARUDDIN, S. H. et al. Ecotoxicity Study of Amino Acid Ionic Liquids towards *Danio rerio* Fish: Effect of Cations. **Procedia Engineering**. v. 148. p. 401-408. 2016.

BASIAK, E.; LENART, A.; DEBEAUFORT, F. Effect of starch type on the physico-chemical properties of edible films. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 98, p. 348-356, 2017.

BATISTA, M. M. Determinação dos parâmetros de solubilidade de Hansen de ésteres graxos etílicos. 2010. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNICAMP.

BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI, J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**. v. 82, p. 17-25, 2007.

BONILLA, J.; ATARES, L.; VARGAS, M.; CHIRALT, A. Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. **Journal of Food Engineering**. v. 114, p. 303-312, 2013.

BRUSANTIN, A. M. Predição da Solubilidade de Polímeros em Solventes. 2000. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). UNICAMP.

CHIUMARELLI M.; HUBINGER M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food Hydrocolloids**. v. 38, p. 20-27, 2014.

CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Stability, solubility, mechanical and barrier properties of cassava starch - Carnauba wax edible coatings to preserve fresh-cut apples. **Food Hydrocolloids**. v. 28, p. 59-67, 2012

COLOMINES, G.; et al. Biofriendly ionic liquids for starch plasticization: a screening approach. **RSC Advances**. v. 6, p. 90331- 90337, 2016.

ESPITIA, et al. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. **Food Hydrocolloids**. v. 35, p. 287-296, 2014.

FARAHNAKY, A; et al; Effect of glycerol on physical and mechanical properties of wheat starch edible films. **Journal of Texture Studies**. v. 44, p. 176-186, 2013.

FERREIRA, V. F.; et al. Química Verde, Economia Sustentável e Qualidade de Vida. **Revista Virtual de Química**. v. 6, n.1, p. 85-111, 2014.

FOLLAIN, N.; et al. Mechanical properties of starch-based materials. I. Short review and complementary experimental analysis. **Journal of Applied Polymer Science**. vol. 97, p. 1783–1794, 2005.

FUJITA K., et al. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids, ed. H. Ohno, **Wiley-Interscience**. p. 157, 2005

FUKAYA Y. et al. Superior Solubility of Polysaccharides in Low Viscosity, Polar, and Halogen-Free 1,3-Dialkylimidazolium Formates. **Biomacromolecules**. v. 7, p. 3295-3297, 2006

FUKAYA, Y.; et. al. Bio ionic liquids: room temperature ionic liquids composed wholly of biomaterials. **Green Chemistry**. v. 9, p. 1155-1157, 2007.

FUKUMOTO, K.; et al. Room temperature ionic liquids from 20 natural amino acids. **Journal of the American Chemical Society**. v. 127, p. 2398-2399, 2005.

GOUVEIA, W. et al. Toxicity of ionic liquids prepared from biomaterials. **Chemosphere**. v. 104, p.51-56, 2014.

HANSEN, C. M. Hansen Solubility Parameter—A User's Handbook. New York: Boca Raton, 2007.

HANSEN, C. M. The Three Dimensional solubility Parameters – Key to Paint Component Affinities: III. Independent Calculation of the Parameter Components. **Journal of Paint Technology**. v. 39, 1967.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Métodos físico-químicos para análise de alimentos. 4ª Edição. São Paulo, Instituto Adolfo Lutz, 2008.

JANSSEN, L. P. B. M.; MOSCICKI, L. Thermoplastic Starch: A Green Material for Various Industries. 2009, p. 80.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible and Biodegradable Starch Films: A Review. **Food Bioprocess Technology**. v. 5, p. 2058-2076, 2012.

JONHED A.; ANDERSSON C.; JARNSTROM, L. Effects of film forming and hydrophobic properties of starches on surface sized packaging paper. **Packaging Technology and Science**. v. 21, p. 123-135, 2008.

KHODAJOO, M.; SAYYAH, S.; SAGHANEZHAD, S. J.; Straightforward and Solvent-Free Synthesis of 2-Amino-4*H*-chromenes in the Presence of a Choline-Based Magnetic Ionic Liquid as Catalyst. **Russian Journal of General Chemistry**. v. 86, n. 5, p.1177-1181, 2016.

KOLYBABA, M.; TABIL, L.; PANIGRAHI, S.; CRERAR, W.; POWELL, T.; WANG, B. Biodegradable polymers: Past, present, and future. **ASAE Meeting Presentation**. 2006.

MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E.; GARCÍA, M. A.; MARTINO, M. M.; ZARITZKY, N. E. Barrier, mechanical and optical properties of plasticized yam starch films. **Carbohydrate Polymers**. v. 56, p. 129-135, 2004.

LOURDIN, D.; et al. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. **Polymer**. v. 38 , n. 21 , p. 5401-5406, 1997.

MARTINS, M. A. P.; et al. Ionic Liquids in Heterocyclic Synthesis. **Chemical Reviews**. v. 108, n. 6, p. 2015-2050, 2008.

MOLAVI, H.; BEHFAR, S.; SHARIATI, M. A.; KAVIANI, M.; ATAROD, S. A review on biodegradable starch based film. **Journal of Microbiology, Biotechnology and Food Sciences**. v. 4, p. 456-461, 2015.

MORIEL, P.; et al. Synthesis, characterization, and catalytic activity of ionic liquids based on biosources. **Tetrahedron Letters**. v. 51, p. 4877–4881, 2010.

NELSON, D. L.; COX, M. M. . Lehninger Principles of Biochemistry. 4^a edição, W. H. Freeman, 2005.

PENG, H.; et. al. Clean Procedure for the Synthesis of A-Aminophosphonates catalyzed by Choline-Based Ionic Liquid. **Heteroatom Chemistry**. v. 26, n. 3, p. 215-223, 2015.

PERESSINI, D.; BRAVIN, B.; LAPASIN, R.; RIZZOTTI, C.; SENSIDONI, A. Starch–methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. **Journal of Food Engineering**. v. 59, p. 25-32, 2003.

PERNAK, J.; et al. Choline-Derivative-Based Ionic Liquid. **Chemistry - A European Journal**. v. 13, p. 6817-6827, 2007.

PERRIN, D.D; ARMAREGO, L.F **Purification of Laboratory Chemicals**, 3rd Edition, Ed. Pergamon Press: New York, 1996

RENGSTL, D.; et. al. Effect of choline carboxylate ionic liquids on biological membranes. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. v. 123, p. 575-581, 2014.

SANKRI, A.; et al. Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. **Carbohydrate Polymers**. v. 82, p. 256–263, 2010.

SOBRAL, P. J. A. influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**. v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.

TUMWESIGYE, S. K.; et al. Novel Intact Bitter Cassava: Sustainable Development and Desirability Optimisation of Packaging Films. **Food Bioprocess Technology**. v. 9, p. 801-812, 2016.

VAN BEILEN, J.B.; POIRIER, Y. Prospects for Biopolymer Production in Plants.

Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology. v. 107, p. 133-151, 2007

VAN SOEST, J. J. G; VLIEGENTHART LIEGENTHART, J. F. G. Crystallinity in

starch plastics: consequences for material properties. **Trends in Biotechnology.** v. 15, n. 6, p. 208- 213, 1997.

VIEIRA, M. G. A.; SILVA, M. A.; BEPPU, M. M. Natural-based plasticizers and

biopolymer films: A review. **European Polymer Journal.** v. 47, p. 254-263, 2011.

WANG, X.; et al. Barrier and mechanical properties of carrot puree films. **Food**

Bioproducts Process. v. 89, p. 149, 2011.

XIE, F.; et al. Characteristics of starch-based films with different amylose contents

plasticised by 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. **Carbohydrate Polymers.** v. 122, p. 160-168, 2015.

ZDANOWICZ, M.; SPYCHAJ, T.; MAKHA, H. Imidazole-based Deep eutectic solvents

for starch dissolution and plasticization. **Carbohydrate Polymers.** v. 140, p. 416-423, 2016.

ZEISEL, S. H.; DA COSTA, K-A. Choline: An Essential Nutrient for Public Health.

Nutrition Reviews. v. 67, p. 615-623, 2009.